



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29762
C08G 77/50, 77/20, 77/12, C09D 183/14, 183/04		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07966	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 1998 (08.12.98)	
(30) Prioritätsdaten: 197 54 673.0 9. Dezember 1997 (09.12.97) DE 198 56 075.3 4. Dezember 1998 (04.12.98) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERZIG, Christian [DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, D-83329 Waging (DE).	
(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LINEAR ORGANOPOLYSILEXANES WITH α,ω TERMINAL Si-LINKED ALKENYL GROUPS OR α,ω TERMINAL Si-LINKED HYDROGEN ATOMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LINEAREN ORGANOPOLYSILOXANEN MIT α,ω -ENDSTÄNDIGEN Si-gebundenen Alkenylgruppen- ODER α,ω -ENDSTÄNDIGEN Si-gebundenen Wasserstoffatomen

(57) Abstract

A method for producing linear organopolysilexanes with α,ω -terminal Si-linked alkenyl groups or α,ω -terminal Si-linked hydrogen atoms of general formula (I) $XR_2SiO(R_2SiO)_x-G_y-R_2Si-[R^3-R_2SiO(R_2SiO)_x-G_y-R_2Si]_zX$ by reacting organopolysilexanes consisting of Si-linked ω -alkenyl groups of general formula (II) $R^1R_2SiO(R_2SiO)_m-A_n-R_2SiR^1$ with organopolysiloxanes consisting of Si-linked hydrogen atoms of general formula (III) $R^2R_2SiO(R_2SiO)_o-B_p-R_2SiR^2$ (III) in the presence of catalysts promoting the attachment of Si-linked hydrogen on an aliphatic multibond. In said formulae, R represents an optionally substituted hydrocarbon residue with 1-18 hydrogen atoms per residue, X represents respectively identical residues selected from the residues R¹ and R², R¹ represents a ω -alkenyl residue with 2-18 C atoms and R² represents a hydrogen atom, R³ is a bifunctional α,ω alkane diyl residue with 2-18 C atoms, G is a residue A or B, wherein A is a residue of the formula $-R_2Si-R^4-R_2SiO(R_2SiO)_m-$ and B is a residue of formula $-R_2Si-R^4-R_2SiO(R_2SiO)_o-$, wherein R₄ represents a bivalent hydrocarbon residue with 2-14 carbon atoms per residue which can be interrupted by 1-4 separated oxygen atoms, m is 0 or a whole number from 1-2,000, n is 0 or a whole number from 1-20, o is 0 or a whole number from 1-2,000, p is 0 or a whole number from 1-20, x is m or o, y is n or p and z is a whole number with a value of at least 2, with the proviso that the sum of m+n is \geq .

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen- oder α,ω -endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen der allgemeinen Formel (I): $XR_2SiO(R_2SiO)_x-G_y-R_2Si-[R^3-R_2SiO(R_2SiO)_x-G_y-R_2Si]_zX$ durch Umsetzung von Si-gebundene ω -Alkenylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel (II): $R^1R_2SiO(R_2SiO)_m-A_n-R_2SiR^1$ mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen aufweisenden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel (III): $R^2R_2SiO(R_2SiO)_o-B_p-R_2SiR^2$ in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysatoren, wobei R einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet, X jeweils gleiche Reste ausgewählt aus den Resten R¹ und R² bedeutet, wobei R¹ einen ω -Alkenylrest mit 2 bis 18 C-Atomen und R² ein Wasserstoffatom bedeutet; R³ ein bifunktioneller α,ω -Alkandiylrest mit 2 bis 18 C-Atomen ist; G ein Rest A oder B ist, wobei A ein Rest der Formel: $-R_2Si-R^4-R_2SiO(R_2SiO)_m-$, und B ein Rest der Formel: $-R_2Si-R^4-R_2SiO(R_2SiO)_o-$ ist, wobei R⁴ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, der durch 1 bis 4 voneinander separate Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, m 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist, n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist, o 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist, p 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist, x m oder o ist, y n oder p ist und z eine ganze Zahl im Wert von mindestens 2 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe m + n \geq 0 ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen Alkenylgruppen- oder α,ω -endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen Alkenylgruppen- oder α,ω -endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen.

10 In US 5,442,083 (Dow Corning Toray Silicone; ausgegeben am 15. August 1995) ist ein Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen Vinylgruppen- oder α,ω -endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen beschrieben, indem ein α,ω -

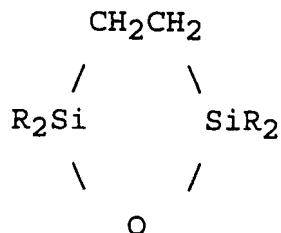
15 Dihydrogendifdimethylpolysiloxan mit einem aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoff mit zwei C=C-Doppelbindungen und mindestens drei Kohlenstoffatomen oder einem Alkin mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren umgesetzt wird.

20 Aus EP-A 414 938 (Nippon Unicar Company Limited; offengelegt am 06. März 1991) ist eine vernetzbare Zusammensetzung bekannt, die ein thermoplastisches Harz und ein lineares Organopolysiloxan enthält, wobei das lineare Organopolysiloxan

25 durch Umsetzung eines linearen, endständige Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxans mit einem linearen Dien mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen erhalten wird.

30 In US-A 5,087,720 (Shin-Etsu Chemical Co.; ausgegeben am 11. Februar 1992) werden lineare Organopolysiloxane mit endständigen Si-gebundenen Vinylgruppen beschrieben, die in der Kette sich wiederholende Einheiten der Formel $-(SiR_2-CH_2CH_2-SiR_2O)_n-$ aufweisen. Die Herstellung erfolgt über eine

35 Ringöffnungspolymerisation eines 5-gliedrigen cyclischen Silethylensiloxans der allgemeinen Formel



5

in Gegenwart eines Divinyldisiloxans.

Aus US-A 5,386,049 (Shin-Etsu Chemical Co.; ausgegeben am 31. Januar 1995) sind lineare Organopolysiloxane mit 10 endständigen Si-gebundenen Hydroxylgruppen oder Vinyldiorganosilylgruppen bekannt, die in der Kette sich wiederholende Einheiten der Formel $-\text{[SiMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-SiMe}_2\text{O}]_n-$ (Me = Methylrest, $p = 10-16$) aufweisen.

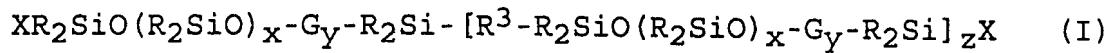
15 In US-A 5,504,175 (Dow Corning Toray Silicone Co.; ausgegeben am 02. April 1996) sind lineare Organosiliciumpolymere mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder endständigen Si-gebundenen Alkenylgruppen beschrieben, die durch Umsetzung eines asymmetrischen linearen α -Hydrogen- ω -alkenyldiorganopolysiloxans mit einem symmetrischen linearen α , ω -Dihydrogen-diorganopolysiloxan oder α , ω -Dialkenyldiorganopolysiloxan in 20 Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators erhalten werden. Dieses Verfahren benötigt ein asymmetrisches Diorganopolysiloxan, dessen präzise Herstellung aufwendig und 25 teuer und damit technisch wenig attraktiv ist.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α , ω -endständigen Si-gebundenen Alkenylgruppen- oder α , ω -endständigen Si-gebundenen 30 Wasserstoffatomen bereitzustellen, das einfach ist, bei dem die Bildung von niedermolekularen flüchtigen bzw. cyclischen Nebenprodukten vermieden wird und bei dem die eingesetzten Edukte einfach gereinigt werden können. Insbesondere bestand die Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem 35 wässrige Emulsionen, die hochpolymere Organopolysiloxane enthalten, überhaupt und einfach, herzustellen sind.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

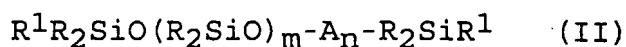
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen oder α,ω -endständigen Si-gebundenen

5 Wasserstoffatomen der allgemeinen Formel



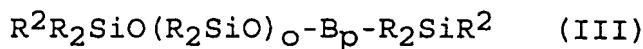
durch Umsetzung von Si-gebundene ω -Alkenylgruppen aufweisenden

10 Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



mit Si-gebundenen, Wasserstoffatomen aufweisenden

15 Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff

20 an aliphatische Mehrfachbindung fördernden Katalysatoren,

wobei R einen gegebenenfalls substituierten

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

X jeweils gleiche Reste ausgewählt aus den Resten R¹ und R²

25 bedeutet,

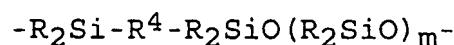
wobei R¹ einen ω -Alkenylrest mit 2 bis 18 C-Atomen und

R² ein Wasserstoffatom bedeutet,

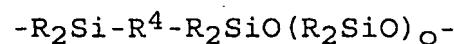
R³ ein bifunktioneller α,ω -Alkandiylrest mit 2 bis 18 C-Atomen ist,

30 G ein Rest A oder B ist,

wobei A ein Rest der Formel



35 und B ein Rest der Formel



ist, wobei

R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, der durch 1 bis 4 separate Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

- 5 m 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist,
- n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist,
- o 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist,
- p 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist,
- x m oder o ist,

10 y n oder p ist und

- z eine ganze Zahl im Wert von mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 20 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $m + n \geq 0$ ist.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organopolysiloxane besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 20 bis 200.000.000 mm²/s bei 25°C, bevorzugt 2000 bis 100.000.000 mm²/s bei 25°C und besonders bevorzugt 100.000 bis 20.000.000 mm²/s bei 25°C.

20 Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest

25 und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der

30 α - und der β -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexa-fluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und

35 Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Reste R^1 sind der Vinyl-, Allyl, 3-Butenyl-, 5-Hexenyl-, 7-Octenyl, 9-Decenyl- und der 13-Tetradecenylrest. Bevorzugt sind der Vinyl- und der 5-Hexenylrest, besonders bevorzugt ist der Vinylrest.

5

Beispiele für Reste Y sind solche der Formel $-CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_3O(CH_2)_3-$, $1,3-(CH_2CH_2)_2(C_6H_4)$, $1,4-(CH_2CH_2)_2(C_6H_4)$, $1,3-(CH_2CHCH_3)_2(C_6H_4)$, wobei der Rest der

10 Formel $-CH_2CH_2-$ bevorzugt ist.

Vorzugsweise ist m eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 500.

15 Vorzugsweise ist o eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 500.

Vorzugsweise ist n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 5, bevorzugt ist n 0.

20

Vorzugsweise ist p 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 5, bevorzugt ist p 0.

25 Verfahren zur Herstellung der Organopolysiloxane der Formel (II) und (III) sind dem Fachmann bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen in Organopolysiloxanen der Formel (II) zu Si-gebundenen

30 Wasserstoffatomen in Organopolysiloxanen der Formel (III) je nach gewünschtem Endprodukt in weiten Grenzen variieren. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis von Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen in Organopolysiloxanen der Formel (II) zu Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Organopolysiloxanen der Formel (III) vorzugsweise 100 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, ganz besonders bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3, wobei im Bereich 1,1 :

1 bis 1 : 1,1 besonders hochmolekulare Produkte erzielt werden können. Bei einem stöchiometrischen Überschuß an Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen werden Polymere mit Kohlenwasserstoffbrücken -C₂H₄- entlang der Kette und je einer Si-gebundenen ω -

5 Alkenylgruppe an beiden Kettenenden erhalten. Umgekehrt werden bei einem Überschuß an Si-gebundenen Wasserstoffatomen Polymere mit Kohlenwasserstoffbrücken -C₂H₄- entlang der Kette und je einem Si-gebundenen Wasserstoffatom an beiden Kettenenden erhalten.

10 Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl₄, H₂PtCl₆*6H₂O, Na₂PtCl₄*4H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-methyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, 20 Norbornadien-Platindichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin.

Der Katalysator wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je 35 Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane der Formeln (II) und (III) eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die entsprechenden Organopolysiloxane der Formel II und III bzw. eine Mischung der entsprechenden Organopolysiloxane mit bekannten, kommerziell 5 erwerbbaren Emulgatoren und den üblichen Techniken, z.B. mit Rotor-Stator- oder Dissolver- Rührvorrichtungen, sowie mit Hochdruckhomogenisatoren, in wäßrige, über längere Zeit stabile Emulsionen überführt.

10 Der Katalysator kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, vor oder während der Herstellung der Emulsion, entweder dem Organopolysiloxan der Formel II oder der Mischung der Organopolysiloxane der Formel II und III zugesetzt werden.

15 Die Bildung der erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane kann während der Herstellung der Emulsion, oder in der fertigen Emulsion erfolgen.

Beispiele für in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten 20 Emulgatoren sind:

Sorbitanester von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylensorbitanester von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und bis zu 35% Ethylenoxidgehalt;

25 Polyoxyethylensorbitolestern von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylenderivate von Phenolen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen am Aromaten und bis zu 95% Ethylenoxidgehalt; Fettamino- und Amidobetaine mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylenkondensate von Fettsäuren oder 30 Fettalkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen mit bis zu 95% Ethylenoxidgehalt; Polyvinylalkohole mit 5 bis 50% Vilyacetateinheiten, mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 3000;

35 ionische Tenside, wie Alkarylsulfonate mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; Fettsäureseifen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; Fettsäureseifen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettsulfate mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Alkylsulfonate mit 10 bis 22

Kohlenstoffatomen; Alkalimetallsalze mit
Dialkylsulfosuccinaten; Fettaminoxide mit 10 bis 22
Kohlenstoffatomen; Fettimidazoline mit 6 bis 20
Kohlenstoffatomen; Fettamidosulfobetaine mit 10 bis 22
5 Kohlenstoffatomen;
quaternäre Tenside, wie Fettammoniumverbindungen; mit 10 bis
22 Kohlenstoffatomen; Fettmorpholinoxide mit 10 bis 22
Kohlenstoffatomen; Alkalimetallsalze von carboxylierten
ethoxylierten Alkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis
10 zu 95% Ethylenoxid; Ethylenoxidkondensate von
Fettsäurmonoestern des Glycerins mit 10 bis 22
Kohlenstoffatomen und bis 95% Ethylenoxid; Mono- oder
Diethanolamide von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen;
alkoxylierte Silicontenside mit Ethylenoxid- und oder
15 Propylenoxideinheiten; Phosphatester.

Wie auf dem Gebiet der Tenside wohl bekannt, können die
Gegenionen im Falle von anionischen Tensiden Alkalimetalle,
Ammoniak oder substituierte Amine, wie Triethylamin oder
20 Triethanolamin, sein. Im Falle von kationischen Tensiden ist
das Gegenion ein Halogenid, Sulfat oder Methylsulfat. Chloride
sind die zumeist industriell verfügbaren Verbindungen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Emulgator oder ein
25 Gemisch aus zweier oder mehrerer Emulgatoren Verwendung finden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der
umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.),
durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren
30 Drücken durchgeführt werden. Es wird vorzugsweise in einem
Temperaturbereich von 0 °C bis 160 °C, bevorzugt von 20 °C bis
120 °C, durchgeführt. Im Falle einer Emulsion wird es
Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C durchgeführt.

35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische
Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von
inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist.

Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

5 Des weiteren können zur Regelung des Viskositätsprofils oder aus handhabungstechnischen Gründen inerte niedermolekulare Siloxane wie Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan oder etwas höhere Homologe sowie cyclische Dialkylsiloxane mit 3 bis 14 Siloxyeinheiten zugesetzt werden.

10 Falls aus verarbeitungstechnischen Gründen erwünscht, kann dem Gemisch aus Organopolysiloxanen der Formel (II) und (III) ein Reaktionsverzögerer zugesetzt werden.

15 Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren, können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle Inhibitoren gegebenenfalls verwendet werden, die auch bisher für den 20 gleichen Zweck verwendet werden konnten. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 25 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung gemäß US-A 3,445,420, wie 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-1-in-6-en-3-ol Inhibitoren gemäß US-A 2,476,166, wie eine Mischung aus 30 Diallylmaleinat und Vinylacetat, und Inhibitoren gemäß US 4,504,645, wie Maleinsäuremonoester.

Vorzugsweise wird der Inhibitor in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane, 35 eingesetzt, wobei die Menge von 0,005 bis 0,01 Gew.-% bevorzugt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkonti-

nuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bevorzugt in der Anwesenheit von Wasser in der Ölphase stattfinden. Dabei kann 5 es sich um eine kontinuierliche Ölphase mit Wassertröpfchen oder auch um eine kontinuierliche Wasserphase mit Öltröpfchen handeln. Es kann sich auch bevorzugt um eine Emulsion handeln. Dies hat den Vorteil, daß sich Emulsionen mit hochmolekularen Organopolysiloxanen *in situ* in der Ölphase herstellen lassen. 10 Es ist also möglich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Emulsionen mit hochmolekularen Organopolysiloxanen herzustellen. Dies war früher überhaupt nicht möglich.

Die Wassermenge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 15 hergestellten Emulsionen beträgt vorzugsweise 30 Gew.% bis 90 Gew.%, bevorzugt 40 Gew.% bis 70 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß keine 20 niedermolekularen flüchtigen oder cyclischen Nebenprodukte ohne Endfunktionen anfallen und daß die eingesetzten Ausgangsmaterialien, die Organopolysiloxane der Formeln (II) und (III), gegebenenfalls einfach zu reinigen sind. Die Entfernung von Nebenprodukten z. B. durch Destillation 25 (Ausheizen im Vakuum) entfällt daher, was insbesondere bei höhermolekularen Organopolysiloxanen der Formel (I), die eine höhere Viskosität aufweisen, von Vorteil ist, da die Entfernung der Nebenprodukte aufgrund der höheren Viskosität der Endprodukte aufwendig und unvollständig ist.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Organopolysiloxane der Formel (I) werden für Hydrosilylierungsreaktionen, als Polymerrohstoffe zum Aufbau von Netzwerken und zur Herstellung von Telechelen mit gleichen 35 oder verschiedenen Endgruppen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen werden verwendet zur Oberflächenbehandlung von flexiblen Materialien wie Leder oder

Kunstleder, z.B. aus Polyurethan sowie starren Flächen, wie Fußböden aus Stein, Kunststein, Kunststoffen, Fliesen aus Keramik, Steingut oder Steinzeug.

5 Die Applizierung in dünner Schicht bewirkt einen kontrollierten Gleiteffekt.

Beispiel 1:

10 870 g eines α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Jodzahl von 41,6 werden bei 25°C mit 67 g 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan gemischt und mit 10 mg Platin in Form des 1,3-Divinyltetra-methyldisiloxankomplexes (sogenannter Karstedt-Katalysator) versetzt. Die Temperatur steigt zunächst langsam, dann immer 15 schneller bis auf ca. 56°C, wonach das Gemisch bei 80°C ca. eine Stunde ausreagieren gelassen wird, bis kein Si-gebundener Wasserstoff mehr nachweisbar ist. Ohne weitere Aufarbeitung enthält das Produkt 0,8 Gew.-% flüchtige Bestandteile (2g/1h/180°C) und weist eine Viskosität von 96 mm²/s bei 25°C 20 auf. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes, ein lineares Dimethylpolysiloxan mit -C₂H₄-Brücken und endständigen Vinyldimethylsiloxaneinheiten, zeigt ein Verhältnis von SiC₂H₄Si/SiCH=CH₂ gleich 2,4. Die Jodzahl des Produktes beträgt 11,4, was einer durchschnittlichen Kettenlänge von ca. 60 25 Siloxaneinheiten entspricht.

Beispiel 2:

30 Es werden 642 g eines α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Jodzahl von 41,6 mit 285 g eines α,ω -Dihydrogendifdimethyl-polysiloxans mit 0,35 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff gemischt, und danach wird dem homogenen Siloxangemisch Karstedt-Katalysator in einer solchen Menge zugegeben, daß der gesamte Ansatz 5 ppm Platin enthält. Nach zweistündiger 35 Erwärmung auf 120°C wird ein Linearpolymer mit -C₂H₄-Brücken und endständigen Vinyldimethylsiloxaneinheiten, in dem kein Si-gebundener Wasserstoff nachweisbar ist, und das nur 0,8 Gew.-% flüchtige Bestandteile aufweist, erhalten. Das Linearpolymer

weist eine Viskosität von 97.000 mPa.s bei 25°C und eine Jodzahl von 0,7 auf.

Vergleichsversuch 1:

5 Es werden 50 g eines α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Jodzahl von 30,5 mit 120 g eines α,ω -Dihydroxydimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 5.800 mm²/s bei 25°C und 5 g schwefelsaurer Tonerde gemischt und auf ca. 80°C erwärmt. Die 10 Viskosität fällt laufend, bis nach 5 Stunden eine Viskosität von 99 mm²/s bei 25°C (nach Filtration) erreicht ist. Das so 15 erhaltene lineare Polymer mit α,ω -endständigen Si-gebundenen Vinylgruppen enthält 9,7 Gew.-% flüchtige Bestandteile und damit mehr als das Zehnfache des linearen Polymers hergestellt nach Beispiel 1.

Vergleichsversuch 2:

Beispiel 2 wird wiederholt, indem statt der 642 g des 20 mittelviskosen α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans 98 g 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan eingesetzt werden. Nach zwei Stunden Erwärmen bei 120°C ist nur eine mäßige Viskositätserhöhung eingetreten. Weitere zwei Stunden Erwärmen bei 140°C ergeben eine Polymermischung mit einer Viskosität von 25 4.200 mm²/s bei 25°C, in der noch Si-gebundener Wasserstoff nachweisbar ist. Mit dem Disiloxan (also Summe m+n = 0) werden vergleichsweise unvollständige Umsätze erreicht.

Beispiel 3

30 175 g einer Mischung aus einem α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxan mit 0,058 % Si-gebundenem Wasserstoff und einem α,ω -Divinylpolydimethylsiloxan mit einem Vinylgehalt von 0,92% im Massenverhältnis von 1 : 1,892 mit 35 einer Viskosität von 116 mm²/s werden mit 5 bis 30% der Gesamtwassermenge (300 g vollentsalztem Wasser (VE Wasser)) und 25 g Emulgator Arlypon IT 10/80 (Fa. Grünau) (Arlypon IT 10/80 entspricht der mittleren Formel

$C_{13} H_{27} O (C_2 H_4 O)_{10} H$ in einem Rotor-Stator-Emulgiergerät (Turrax; Fa. Janke & Kunkel) 2 bis 3 Min. lang gerührt. Anschließend werden 1000 ppm einer 1%igen (bezogen auf Pt) Lösung von Karstedt-Katalysator in Vinylsiloxan 1 bis 2 Min. 5 lang eingearbeitet und diese Mischung anschließend mit dem Restwasser verdünnt.

Man erhält eine Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 280 nm. Durch Eindampfen der Emulsion und 10 Reextraktion des Polysiloxans mit n-Heptan wird eine hochviskose Masse mit 145.000 mPa.s und einem Vinylgehalt von 0,06 Gew.-% gewonnen.

Beispiel 4

15 Die Mischung (175 g) aus Beispiel 3 wird an einem Labordissolver (Fa. Molteni) mit 1000 ppm des gleichen Platin-Katalysators versetzt, 1 Min. homogenisiert und anschließend schrittweise unter Rühren mit 25 g Emulgator IT 20 10/80 und 300g VE-Wasser versetzt.

Beispiel 5

25 50 g Emulgator IT 10/80 werden mit 4 bis 30% der VE-Wassermenge (600 g) und 350 g der Mischung aus Beispiel 1 an einem Labordissolver 1 Min. lang gerührt. Anschließend werden 1000 ppm des gleichen Pt-Katalysators für 2 Min. eingerührt und schrittweise mit dem restlichen VE-Wasser verdünnt.

30 Beispiel 6

Eine am Turrax (Fa. Janke & Kunkel) hergestellte Voremulsion aus 700 g Polymer-
35 mischung, katalysiert mit 1000 ppm des gleichen Katalysators, 100 g Arlypon IT 10/80 und 600 g VE-Wasser werden an einem Hochdruckhomogenisator (LAB 60 der Fa. APV) bei einem Druck von 700 bar homogenisiert.

Beispiel 7

Wie in Beispiel 3, werden 175 g einer Mischung aus 95,2 Teilen
5 eines α, ω -Dihydrogen-polydimethylsiloxans mit 0,210 % Si-
gebundenem Wasserstoff aus 976,0 Teilen eines α, ω -
Divinylpolydimethylsiloxans mit 0,69 % Vinylgehalt emulgiert.
Auf gleiche Weise wird das gebildete Siloxanpolymer extraktiv
gewonnen. Es hat einen Vinylgehalt von 0,126 % bei einer
10 Viskosität von 18.600 mPa.s.

Beispiel 8

Beispiel 3 wird wiederholt, indem eine Polymermischung mit
15 8.500 mPa.s eingesetzt wird, die aus 29,1 Gew.-% eines α, ω -
Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit 0,0109 % Si-gebundenem
Wasserstoff und 70,9 Gew.-% eines α, ω -
Divinylpolydimethylsiloxans mit der Jodzahl 1,083 besteht. Das
reextrahierte Polymer hat eine Viskosität größer als $3,5 \cdot 10^7$
20 mPa.s. Die Emulsion selbst zeigt auch nach mehreren Wochen bei
50°C kein wesentliches Aufrahmen.

Beispiel 9

25 Eine Ölphase wird mit 34,5 g des in Beispiel 3 verwendeten
Hydrogensiloxans und 359,7 g eines α, ω -Di- ω -
hexenylpolydimethylsiloxans inhibiert, mit 100 ppm 1-Ethinyl-
cyclohexanol hergestellt und wie in Beispiel 1 emulgiert. Das
nach einem Tag reextrahierte Polysiloxan hat eine Jodzahl von
30 0,65 und eine Viskosität von 77.000 mPa.s.

Beispiel 10

Beispiel 3 wird sinngemäß wiederholt, indem die gleichen
35 Komponenten verwendet werden, jedoch in umgekehrtem
stöchiometrischen Verhältnis, so daß ein Überschuß von Si-
gebundenem Wasserstoff resultiert. Das Hydrogensiloxan wird

daher in einem Massenverhältnis zum Vinylsiloxan von 1,532 eingesetzt, was einem Verhältnis von HSi-Gruppen zu C=C-Gruppen von 1,11 entspricht. Aus der erhaltenen Emulsion lässt sich ein Polymer mit 169 000 mPa.s reextrahieren, welches einen Gehalt
5 an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,0022 % aufweist.

Beispiel 11

Die in Beispiel 8 verwendete Polymermischung aus Dihydrogen-
10 und Divinylpolydimethyl-siloxan wird mit 100 ppm Polyadditionsregler 2-Methyl-3-buten-2-ol, 2000 ppm des 1%igen Platinkatalysators sowie 14% des Emulgators Arlypon IT 10/80 versetzt. Es werden zusätzlich zu 200 Teilen dieser Vormischung
60 Teile Wasser addiert und einem Dispax (Fa. Janke & Kunkel)
15 zugeführt.

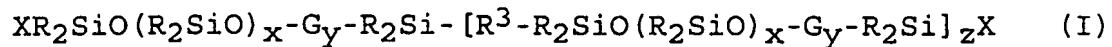
Die entstandene Paste wird kontinuierlich mit der gleichen Menge Wasser (Restwasser) bei einem Gesamtdurchsatz von 400 ml/min. einem zweiten Dispax zugeführt und so in die
20 Siloxanpolymeremulsion übergeführt. Das reextrahierte Polymer hat eine Viskosität von ca. $4 \cdot 10^7$ mPa.s.

Vergleichsbeispiel 3

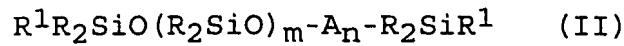
25 175 g eines Dimethylpolysiloxans der Viskosität $8 \cdot 10^6$ mPa.s werden mit 25 g Arlypon IT 10/80 und 30 % der Gesamt Wassermenge von 300 g im Turrax-Emulgiergerät 3 Minuten lang gerührt und anschließend mit dem Restwasser verdünnt. Man erhält keine brauchbare Emulsion, da sich nach kurzem Stehen grobteilige
30 Festpartikel absondern.

Patentansprüche:

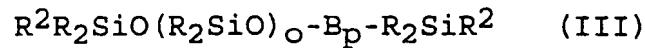
1. Verfahren zur Herstellung von linearen Organopolysiloxanen mit α,ω -endständigen Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen- oder α,ω -endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen der allgemeinen Formel



10 durch Umsetzung von Si-gebundene ω -Alkenylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



15 mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen aufweisenden Organopolysiloxanen der allgemeinen Formel



20 in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren,

25 wobei R einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

X jeweils gleiche Reste ausgewählt aus den Resten R¹ und R² bedeutet,

wobei R¹ einen ω -Alkenylrest mit 2 bis 18 C-Atomen und R² ein Wasserstoffatom bedeutet,

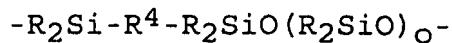
30 R³ ein bifunktioneller α,ω -Alkandiylrest mit 2 bis 18 C-Atomen ist,

G ein Rest A oder B ist,

wobei A ein Rest der Formel

35 -R₂Si-R⁴-R₂SiO(R₂SiO)_m-

und B ein Rest der Formel



ist, wobei

R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 14

5 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, der durch 1 bis 4 voneinander separate Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

$m = 0$ oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist,

$n = 0$ oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist,

$o = 0$ oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 2000 ist,

10 $p = 0$ oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 ist,

$x = m$ oder o ist,

$y = n$ oder p ist und

$z =$ eine ganze Zahl im Wert von mindestens 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $m + n \geq 0$ ist.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Medium durchgeführt wird, das Wasser enthält.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $X R^1$ (Vinylrest) ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $X R^2$ (Wasserstoffatom) ist.

25

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, oder 4 dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Si-gebundenen ω -Alkenylgruppen in Organopolysiloxanen der Formel (II) zu Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Organopolysiloxanen der Formel 30 (III)

100 : 1 bis 1 : 100 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ ist.

35

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß $p = 0$ ist.

8. Emulsionen von Organopolysiloxanen, die nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7 hergestellt werden.

5

9. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Organopolysiloxane, die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt werden, verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 98/07966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G77/50 C08G77/20 C08G77/12 C09D183/14 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 469 927 A (SHIN-ETSU) 5 February 1992 see page 2, line 54 – page 4, line 55 see page 6, line 50 – page 7, line 30; claim 1 ---	1,3-5,7, 9
X	EP 0 549 214 A (SHIN-ETSU) 30 June 1993 see page 3, line 21 see page 6, line 16; claim 1 ---	1,3-5,7
X	EP 0 786 463 A (WACKER) 30 July 1997 see page 13, line 27-51; claims 1,4 ---	1,3-7,9
X	EP 0 679 676 A (DOW CORNING TORAY) 2 November 1995 & US5504175 (D) see claim 1 -----	1,3-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

29 April 1999

17/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 98/07966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 469927	A 05-02-1992	JP 1922656	C	07-04-1995
		JP 4089866	A	24-03-1992
		JP 6049827	B	29-06-1994
		DE 69115157	D	18-01-1996
		DE 69115157	T	25-07-1996
		US 5239034	A	24-08-1993
EP 549214	A 30-06-1993	JP 2636616	B	30-07-1997
		JP 5163437	A	29-06-1993
		DE 69218156	D	17-04-1997
		DE 69218156	T	31-07-1997
		US 5247046	A	21-09-1993
EP 786463	A 30-07-1997	DE 19602663	A	31-07-1997
		DE 19631936	A	12-02-1998
		CA 2195735	A	26-07-1997
		JP 9208827	A	12-08-1997
		US 5691435	A	25-11-1997
EP 679676	A 02-11-1995	JP 7292110	A	07-11-1995
		US 5504175	A	02-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna als Aktenzeichen

PCT/EP 98/07966

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G77/50 C08G77/20 C08G77/12 C09D183/14 C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 469 927 A (SHIN-ETSU) 5. Februar 1992 siehe Seite 2, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 55 siehe Seite 6, Zeile 50 - Seite 7, Zeile 30; Anspruch 1 ---	1,3-5,7, 9
X	EP 0 549 214 A (SHIN-ETSU) 30. Juni 1993 siehe Seite 3, Zeile 21 siehe Seite 6, Zeile 16; Anspruch 1 ---	1,3-5,7
X	EP 0 786 463 A (WACKER) 30. Juli 1997 siehe Seite 13, Zeile 27-51; Ansprüche 1,4 ---	1,3-7,9
X	EP 0 679 676 A (DOW CORNING TORAY) 2. November 1995 & US5504175 (D) siehe Anspruch 1 -----	1,3-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

29. April 1999

17/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 469927	A 05-02-1992	JP	1922656 C	07-04-1995
		JP	4089866 A	24-03-1992
		JP	6049827 B	29-06-1994
		DE	69115157 D	18-01-1996
		DE	69115157 T	25-07-1996
		US	5239034 A	24-08-1993
EP 549214	A 30-06-1993	JP	2636616 B	30-07-1997
		JP	5163437 A	29-06-1993
		DE	69218156 D	17-04-1997
		DE	69218156 T	31-07-1997
		US	5247046 A	21-09-1993
EP 786463	A 30-07-1997	DE	19602663 A	31-07-1997
		DE	19631936 A	12-02-1998
		CA	2195735 A	26-07-1997
		JP	9208827 A	12-08-1997
		US	5691435 A	25-11-1997
EP 679676	A 02-11-1995	JP	7292110 A	07-11-1995
		US	5504175 A	02-04-1996